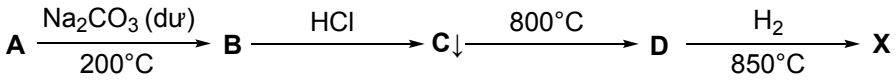
Câu 1. "Đặc nhất"

Kim loại **X** có trong tự nhiên dưới dạng khoáng chất **A**. Sơ đồ tổng hợp **X** từ **A** được đưa ra bên dưới.



Các sản phẩm phụ không được chỉ ra trong sơ đồ trên. Một dung dịch sodium carbonate được sử dụng trong chuyển hoá **A**→**B**. Một sản phẩm phụ của phản ứng này là **Z** không tan trong nước. Từ 100 g **A** có thể thu được 102,05 g **B**, và chất này phản ứng với acid hydrochloric để cho 86,78 g **C**. Chất **C** này không chứa nước kết tinh. Coi rằng hiệu suất của các chuyển hoá là định lượng.

1.1. Xác định **A-D**, **Z** và **X**. Củng cố câu trả lời bằng các phép tính.

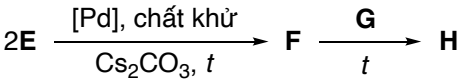
1.2. Viết các phương trình cho các phản ứng mô tả ở trên.

X là một trong những nguyên tố đặc nhất (d = 19,3 g/cm^3) trên Trái Đất. Hằng số ô mạng lập phương của nó là 0,316 nm.

1.3. **X** thuộc loại ô mạng nào: LPĐG, LPTK hay LPTD? Tích vào ô phù hợp trong Phiếu Trả lời. Củng cố câu trả lời bằng các phép tính.

1.4. Tính bán kính nguyên tử **X** *r(X)*, theo nm.

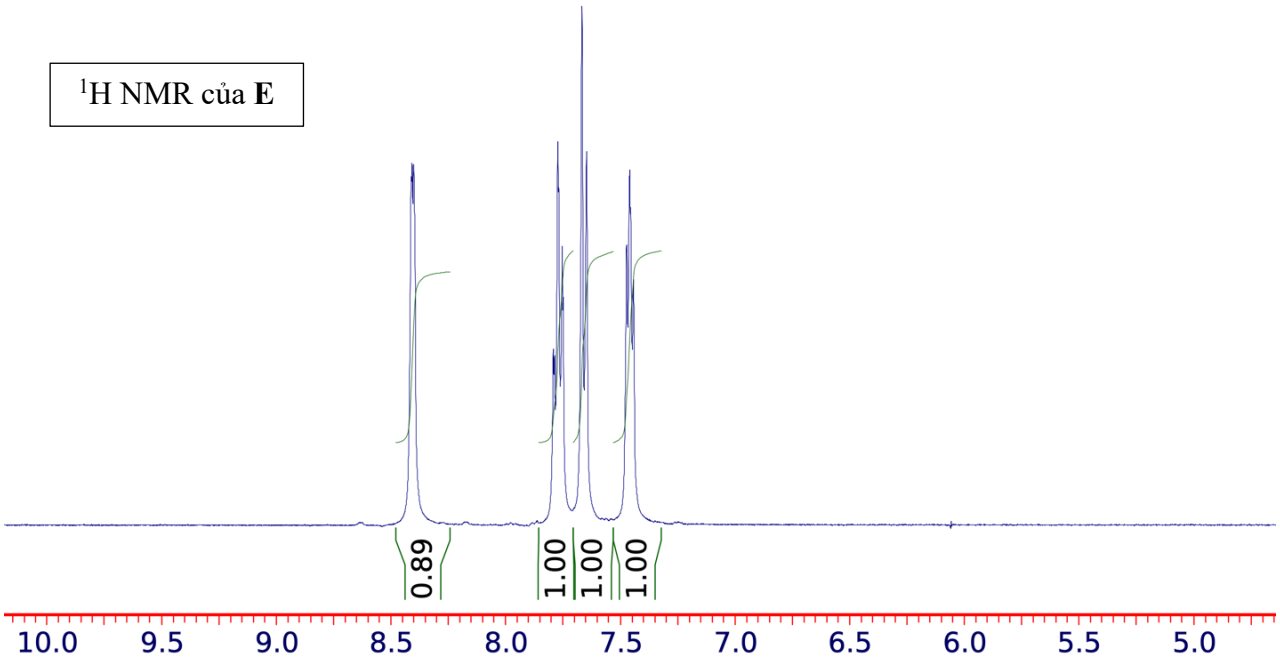
Phức chất **H** chứa **X** có thể được tổng hợp từ phối tử hữu cơ **F** hai càng, và có thể được chuyển hoá trong một bước từ **E** theo phản ứng Ullmann.



Khối lượng mol của **E** là 158 g/mol. **E** chứa hai dị nguyên tử khác nhau.

Phổ ^{1}H NMR của **E** được đưa ra bên dưới. Có 5 tín hiệu trong phổ ^{13}C NMR của **E**.

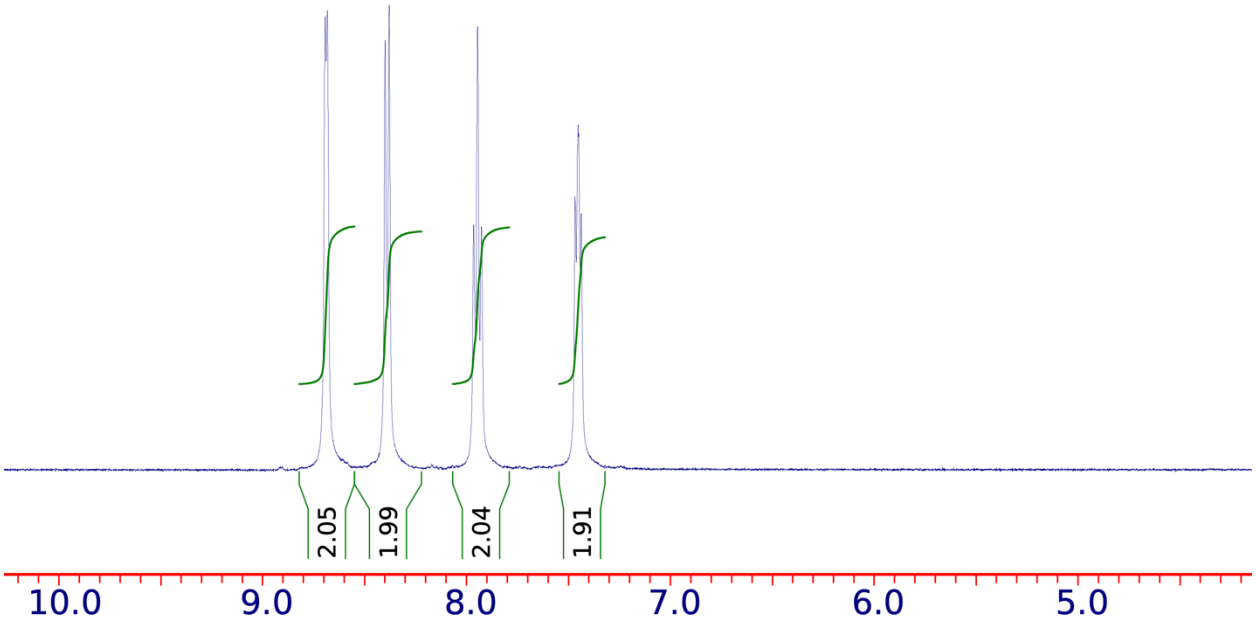
^{1}H NMR của **E**



1.5. Xác định công thức phân tử của **E**.

Phổ ^{1}H NMR của **F** được cho bên dưới. Có 5 tín hiệu trong phổ ^{13}C NMR của **F**.

^{1}H NMR của **F**



1.6. Vẽ công thức cấu tạo của **E** và **F**.

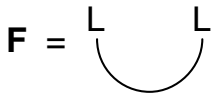
Khi phối tử **F** được đun nóng với tiền chất **G** trong một bình hàn kín, phức chất **H** thu được là sản phẩm duy nhất chứa **X**. **G** là một phức chất carbonyl của **X**. Trong chuyển hoá **G**→**H**, khoảng 30% lượng phối tử bị trao đổi.

Quy tắc 18 electron phát biểu rằng các phức chất kim loại chuyển tiếp bền nhất khi tổng số electron hoá trị trong phức chất là 18.

1.7. Xác định **G** sử dụng "*quy tắc 18 electron*".

Thú vị thay, **H** không thể hiện tính quang hoạt và có tính đối xứng không gian không ở tâm, khiến cho chúng có thể được ứng dụng trong các vật liệu điện áp và laser.

1.8. a) Viết phương trình phản ứng tổng hợp **H** và b) vẽ cấu trúc phân tử của nó. Thí sinh có thể kí hiệu phối tử **F** như bên dưới:



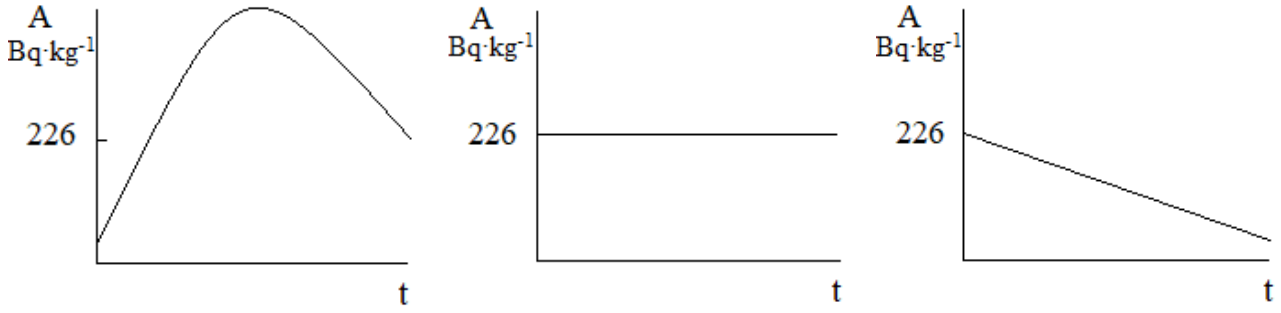
Bài 2. Định tuổi bằng đồng vị phóng xạ

Vào năm 2003, một cách tình cờ thì một mẫu vật thời Hy Lạp hoá (pháo đài Kurrganzol) được khai quật ở vùng Surkhandarya tại Uzebekistan. Vào năm 2008, các nhà địa chất học đã tiến hành định tuổi carbon phóng xạ của mẫu gỗ từ Kurganzol. Sau khi thu thập tất cả các số liệu địa chất học, các nhà khoa học đã kết luận rằng Kurganzol được xây vào năm 328 TCN sau khi Alexander Đại đế chinh phục Trung Á.

2.1. Phương pháp định tuổi bằng carbon phóng xạ có cơ sở dựa trên sự phân rã β của đồng vị ^{14}C ($t_{1/2}$ = 5000 năm). Viết phương trình cho các phản ứng a) phân rã β của đồng vị ^{14}C và b) sự tạo thành đồng vị này từ ^{14}N dưới tác dụng của neutron.

2.2. Trong vòng đời của thực vật và động vật, nồng độ ^{14}C trong chúng không thay đổi do liên tục trao đổi với môi trường, trong khi sau khi qua đời thì nồng độ này giảm theo động học bậc nhất. Tính hoạt độ riêng (Bq trên 1 kg carbon) của gỗ từ Kurganzol vào năm 2008, nếu như giá trị hoạt độ này trong khí quyển là 226 Bq cho 1 kg carbon.

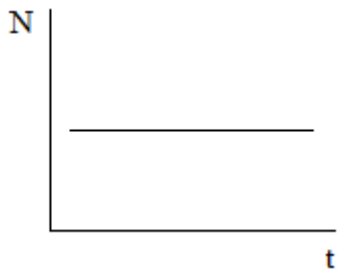
2.3. Hàm lượng ^{14}C trong khí quyển bị ảnh hưởng bởi hoạt động của Mặt Trời, sự thay đổi từ trường của Trái Đất, và các yếu tố nhân tạo (đốt nhiên liệu hoá thạch hữu cơ, thử nghiệm hạt nhân). Quy gán các quãng thời gian 50 năm phù hợp (1850-1900, 1900-1950 và 1950-2000) với đồ thị mô tả sự thay đổi hoạt độ riêng của ^{14}C trong khí quyển:



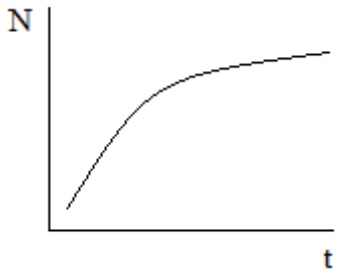
Đồ thị A ***Đồ thị B*** ***Đồ thị C***

Muruntau là một trong những mỏ vàng lớn nhất trên thế giới. Nó nằm ở dãy núi Muruntau, ở vùng Tây Nam sa mạc Kyzylkym, thuộc tỉnh Navoi của Uzebekistan. Các nhà khoa học đã ước tính niên đại của mỏ bằng sự phân rã: : $^{87}Rb = {}^{87}Sr + \beta^- + \bar{\nu}_e$, $t_{1/2} = 48{,}81 \cdot 10^9$ năm. Sự phân huỷ các mẫu đá từ thời điểm hình thành chứa một lượng chưa biết ^{87}Rb phóng xạ và các đồng vị ^{87}Sr, ^{86}Sr bền. Coi rằng tỉ lệ $^{87}Sr/^{86}Sr$ ban đầu là như nhau cho mọi phần của mẫu đá, trong khi các tỉ lệ $^{87}Rb/^{86}Sr$ khác nhau.

2.4. Quy gán các đồng vị ^{87}Rb, ^{87}Sr và ^{86}Sr phù hợp với các đồ thị mô tả sự phụ thuộc số hạt nhân (N) theo thời gian (t) ở bên dưới:



Đồ thị D



Đồ thị E

Đồ thị F

2.5. Sử dụng các giá trị tỉ lệ đồng vị ở trong các mẫu khác nhau, xác định niên đại (t, năm) của mỏ vàng Muruntau.

	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$^{87}Rb/^{86}Sr$
Mẫu 1	0,780	18,5
Mẫu 2	0,716	2,0

2.6. Tính tỉ lệ đồng vị $^{87}Sr/^{86}Sr$ và $^{87}Rb/^{86}Sr$ ban đầu (tại thời điểm hình thành đá Muruntau) ở các ***mẫu 1*** và ***2*** (**s1 và s2**)

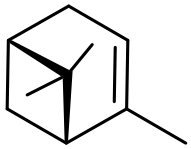
Các thiên thạch thường được coi là vật liệu tồn đọng sau khi hình thành các hệ mặt trời. Nếu như vậy, tuổi của các thiên thành bằng với tuổi của Trái Đất. Vào năm 1953, Claire Patterson đã thu thập một vài mẫu từ nhiều thiên thạch và đã thu được giá trị ước tính gần giống với niên đại Trái Đất. Ông đã đo hàm lượng của ba đồng vị chì (^{204}Pb, ^{206}Pb và ^{207}Pb) trong thiên thạch:

Các thiên thạch	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$
Nuevo Laredo, Mexico	50,28	34,86
Canyon Diablo, Arizona	9,46	10,34

2.7. Một trong các đồng vị không tham gia vào quá trình phân rã phóng xạ, còn hai đồng vị kia thì là các sản phẩm phân rã từ các đồng vị ^{235}U ($t_{1/2} = 0{,}704 \cdot 10^9$ năm) và ^{238}U ($t_{1/2} = 4{,}47 \cdot 10^9$ năm). Xác định đồng vị nào của chì là các sản phẩm cuối của sự phân rã ^{235}U và ^{238}U. Lưu ý rằng các dãy phân rã chỉ bao gồm các phân rã dạng α và β.

2.8. Coi rằng tỉ lệ của các đồng vị chì trong cả hai thiên thạch trên tại thời điểm hình thành là như nhau, và tỉ lệ đồng vị uranium trong chúng là $^{238}U/^{235}U = 137{,}88$. Tính tuổi của Trái Đất (theo năm). Coi rằng Trái Đất và các thiên thạch được hình thành tại thời điểm tương đương. Chỉ ra các tính toán và tích vào đáp án gần nhất trong Phiếu Trả lời.

Câu 3. Nguồn "carbon nâu" tự nhiên



(-)-α-Pinene

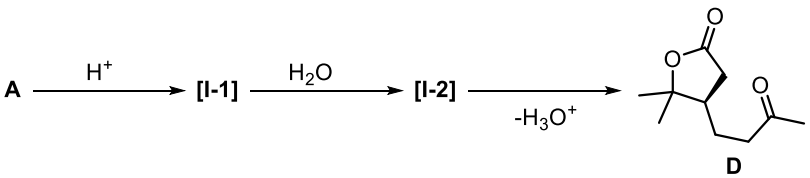
α-Pinene bị phát thải với một lượng khoảng 66×10^{12} g/năm và là nguồn aerosol hữu cơ bậc 2 chính (SOA). Sau khí phát thải, α-pinene có thể tương tác với O_3, •OH hoặc •NO_3 trong không khí, dẫn tới sự tạo thành các hợp chất đa chức chứa nhóm carbonyl, carboxyl, hydroxyl, peroxide,… Sau đó, dưới sự tác dụng của các acid trong aerosol, các sản phẩm này phân huỷ để tạo thành "carbon nâu", chứa các hợp chất có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến và bức xạ gần cực tím , dẫn tới sự suy giảm độ trong và chất lượng của không khí, ảnh hưởng tới khí hậu của vùng tương ứng đó.

3.1. Acid sulfuric trong không khí chủ yếu được tạo thành từ SO_2, O_2 và H_2O trong thuỷ quyển thông qua •OH và các trung gian khác. Viết a) phản ứng tổng quát và b) các phản ứng cho 4 bước hình thành acid sulfuric từ SO_2.

Để xác định và nghiên cứu SOA, α-pinene bị ozone phân và các sản phẩm thu được (**A** và **B**) được cho đi qua máy LC-MS (sắc kí lỏng gắn đầu dò khối phổ). Khi phần sắc ký phân tách hỗn hợp các chất dựa trên thời gian thêm mẫu và tương tác của chúng với cột (mỗi chất có một giá trị thời gian lưu t), phần khối phổ phân tích khối lượng phân tử (M_w) của mỗi peak tại thời gian thực. Các dữ kiện sau được tìm thấy: **A** [M_w] 184,11 (t = 8,95 phút), **B** [M_w] 168,11 (t = 9,77 phút).

3.2. Vẽ công thức cấu tạo của **A** và **B** với cấu hình đúng.

Để nghiên cứu sự phân huỷ các sản phẩm ozone phân, **A** và **B** được đặt riêng biệt trong các dung dịch acid sulfuric khác nhau. Phân tích dung dịch **A** trong acid sulfuric 5,6 M sau 2 ngày cho thấy 3 tín hiệu với [M_w] = 184,11 bằng LC-MS: **A** (t = 8,95 min), **C** (t = 9,05 min), **D** (t = 8,78 min). Chỉ có một tín hiệu (184,12 (t = 8,78 phút)) được xác định cho dung dịch **A** trong H_2SO_4 10 M. Cơ chế hình thành **D** (Homoterpenyl methyl ketone) được biểu diễn bên dưới (không ghi các bước chuyển H^+ cho ngắn gọn):



D

3.3. Vẽ cấu trúc của các trung gian **I-1** và **I-2** và hợp chất **C**, nếu biết rằng **[I-1]** là carbocation bậc ba và **C** chứa hai tâm lập thể.

Tuy nhiên, không chất nào ở trên hấp thụ ánh sáng cực tím. Phân tích dung dịch **B** trong H_2SO_4 10 M cho thấy 4 tín hiệu [M_w]: **D** 184,12 (8,78 phút), **E** 150,1 (11,85 phút), **F** 150,1 (12,07 phút), **G** 150,1 (12,22

phút), trong đó ba tín hiệu sau cho hấp thụ tia UV. Các nhà nghiên cứu đã phân lập hai trong số này (**E** và **G**) một cách riêng biệt. Cấu trúc của của các hợp chất này được phân tích bằng phổ NMR 1D, 2D và các phản ưng hydrogen hoá.

3.4. Tính độ bất bão hoà (D.U. – tổng số liên kết π và vòng) của **E–G**.

Các dữ kiện thu được từ phổ ^{1}H và ^{13}C NMR và sự quy gán các dữ liệu NMR 2D cho **mảnh 1** của **E** được cho bên dưới *(Bảng cho biết liên hệ giữa tín hiệu ^{1}H NMR (hàng 2) gắn với nguyên tử carbon tương ứng (hàng 3), và các tín hiệu carbon/hydrogen bậc 1/2 ở bên cạnh (hàng 4) trong các cột)*:

Cường độ tương đối	1H	2H	3H	–	–
δ, ppm, ^{1}H	7.16	2.63	2.33	–	–
δ, ppm, ^{13}C	140.9	29.3	26.7	146.3	197.1
Các tín hiệu carbon/hydrogen bậc 1 hoặc 2 ở bên cạnh	197.1 146.3 29.3	140.9 133.1 140.5	197.1 146.3	7.16 2.33 2.53	7.16 2.33

3.5. Vẽ cấu trúc của **mảnh 1** dựa trên dữ kiện NMR.

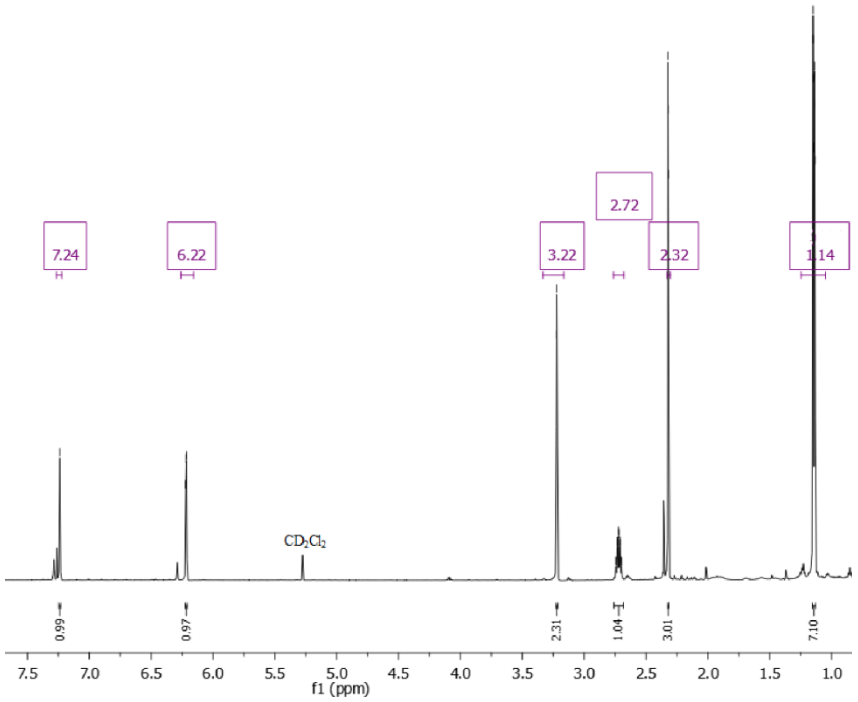
Các dữ liệu tương tự cho **mảnh 2** được đưa ra bên dưới:

Cường độ tương đối	2H	3H	3H	–	–
δ, ppm, ^{1}H	2.53	1.87	1.74	–	–
δ, ppm, ^{13}C	27.8	21.5	22.0	133.1	140.5
Các tín hiệu carbon/hydrogen bậc 1 hoặc 2 ở bên cạnh	146.3 133.1	140.5 133.1 22.0	140.5 133.1 21.5	2.63 2.53 1.87 1.74	1.87 1.74

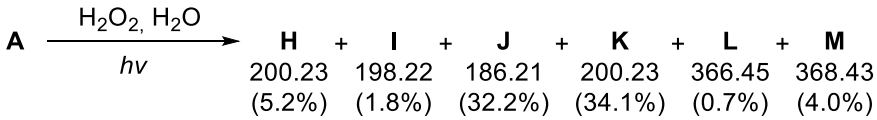
3.6. Vẽ cấu trúc của **mảnh 2** dựa trên dữ kiện NMR.

3.7. Vẽ cấu trúc của **E.**

3.8. **E** và **G** cho cùng một sản phẩm hydrogen hoá. Vẽ cấu trúc của **G** nếu như biết các dữ kiện ^{1}H NMR của nó như sau: 7,24 (d, 1H), 6,22 (d, 1H), 3,22 (s, 2H), 2,72 (m, 1H), 2,32 (s, 3H), 1,14 (d, 6H).



Theo một giả thuyết song song, các sản phẩm ozone phân của α-pinene bị phân huỷ do các gốc •OH trong aerosol. Trong một nghiên cứu khác, các nhà nghiên cứu đã đặt hợp chất **A** trong dung dịch H_2O_2 và chiếu xạ dung dịch này. Phân tích các sản phẩm cho thấy phân bố như sau (khối lượng phân tử và phần mol sản phẩm tương ứng được đưa ra trong ngoặc đơn bên dưới các chất):



3.9. Vẽ cấu trúc của **H**–**M** (không cần hoá lập thể). Đề xuất hai cấu trúc phù hợp của **K** mà không phải là các đồng phân lập thể.

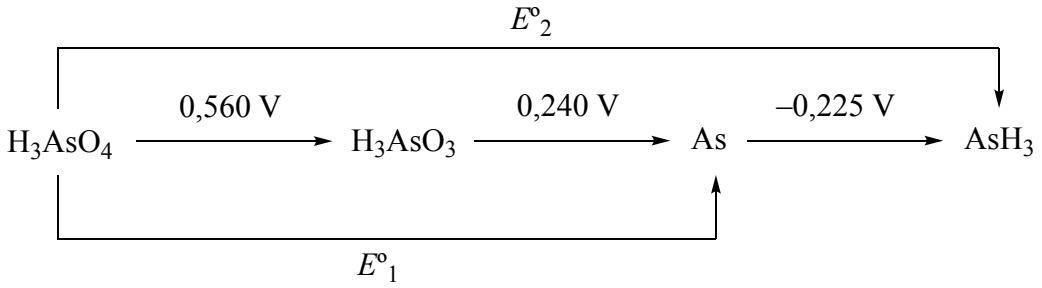
Thông tin bổ sung:

*Các hợp chất đều quang hoạt. Mỗi chất **H–J** có 2 tâm carbon bất đối, trong khi **K** có 3. **L** và **M** là các ester chứa bốn nguyên tử carbon bất đối.*

*Sự hình thành **J** có thể được mô tả theo từng bước: **A→H→I→J**.*

Bài 4. Nhiều mặt của arsenic: Một hành trình oxi hoá-khử

Giản đồ Latimer của arsenic trong môi trường acid (pH = 0, T = 298 K) được biểu diễn bên dưóil các giá trị thế khử chuẩn là theo volt (V) và là chênh lệch tương đối với điện cực hydrogen tiêu chuẩn:



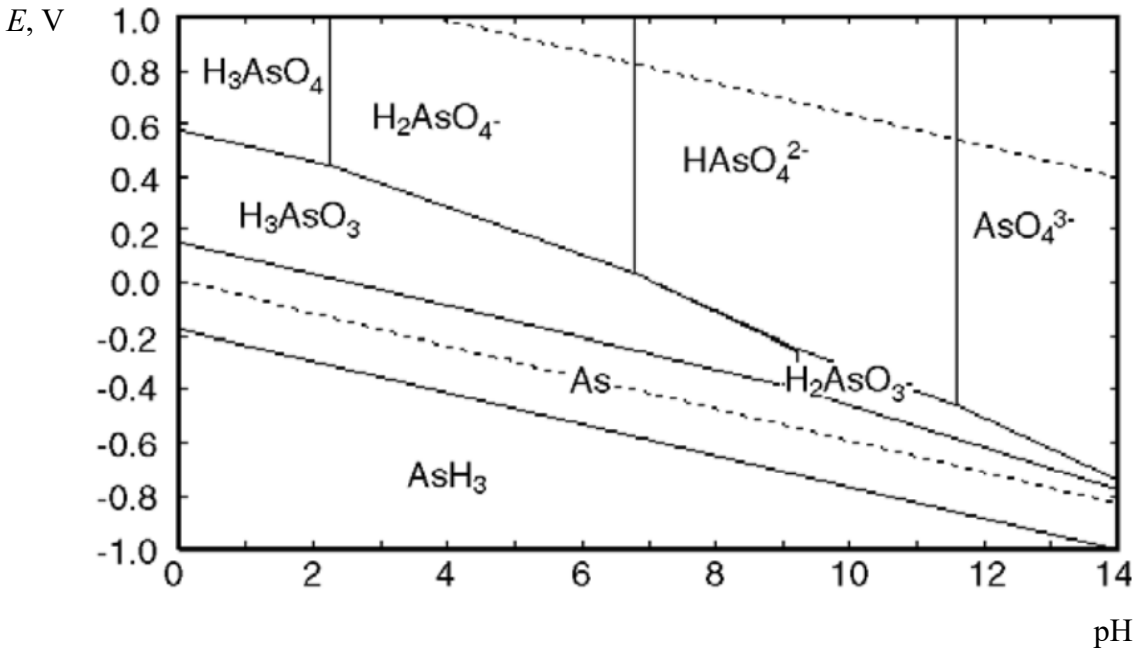
4.1. Viết các bán phản ứng khử cho các cặp a) H_3AsO_4/As và b) H_3AsO_4/AsH_3 trong môi trường acid.

4.2. Xác định các giá trị $E°_1$ và $E°_2$ theo V.

4.3. Các cặp a) H_3AsO_4/As và b) H_3AsO_3/AsH_3 có bị dị ly tại pH = 0? Viết phương trình phản ứng tương đối và xác thực câu trả lời bằng các tính toán. Tích vào "Y" nếu như phản ứng tự xảy ra và "N" nếu nó không tự xảy ra.

4.4. Thế điện cực của một số cặp oxi hoá-khử phụ thuộc vào pH. a) Phát triển mối liên hệ giữa thế điện cực của cặp As/AsH_3 (E_{As/AsH_3}) vào pH. b) Tính thế điện cực (V) của cặp này tại pH = 14.

Một giản đồ Pourbaix biểu diễn các vùng chứa tiểu phân bền nhất theo các trục toạ độ *E*–pH. Tại các đường giao phân cách các vùng này, nồng độ của hai tiểu phân giáp nhau là bằng nhau. Giản đồ Pourbaix cho arsenic được biểu diễn ở dưới:



4.5. Xác định pK_a(H_3AsO_3).

4.6. Với bán phản ứng $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$, thế điện cực chuẩn $E°(I_2/I^-) = 0{,}536$ V. Tính (các) giá trị pH mà tại đó dung dịch H_3AsO_4 có thể oxi hoá I^-.

Arsenic(III) oxide từng được sử dụng làm chất độc. Người ta tin rằng không thể xác định chất này trong cơ thể cho tới khi phép thử Marsh xuất hiện. Để xác định arsenic, một mẫu thử được đặt trong ống chứa acid sulfuric 4 M, rồi kẽm kim loại được thêm vào dung dịch thu được. Khí thoát ra được cho qua một ống kính nóng. Một lượng chất rắn giống gương là chất **X** tạo thành nếu như arsenic có mặt trong mẫu.

4.7. Sử dụng giản đồ Pourbaix, xác định tiểu phân H_3AsO_3 bị khử thành tiểu phân **Y** nào trong phép thử Marsh, biết rằng $E°(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76$ V.

4.8. Xác định **X**. Viết phương trình phản ứng cho a) sự khử hoá H_3AsO_3 và b) sự tạo thành **X**.

Đồng(II) sulfate được sử dụng để gia tốc phép thử Marsh. Thú vị thay, sản phẩm khử hoá H_3AsO_3 (xác định được ở ý **4.7**) có thể bị tái oxi hoá lại thành AsO_4^{3-} trong môi trường kiềm (pH = 14) bằng một dung dịch chứa $Cu(OH)_2(s)$ bão hoà trong phản ứng Marsh ngược.

4.9. a) Viết phương trình ion cho phản ứng Marsh ngược. b) Tính hằng số cân bằng K của nó. Đưa ra các tính toán, sử dụng các dữ kiện sau:

$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	$E°(Cu^{2+}/Cu^+) = 0{,}153$ V
$Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2OH^-$	$K_{sp}(Cu(OH)_2) = 4{,}8 \cdot 10^{-20}$
$Cu_2O + H_2O \rightleftharpoons 2Cu^+ + 2OH^-$	$K_{sp}(Cu_2O) = 4{,}0 \cdot 10^{-30}$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$

Bài 5. Nước và Biển Aral

Nước là một trong những hợp chất quan trọng nhất trên Trái Đất. Sự chuyển hoá từ thể này sang thể khác tạo ra vòng tuần hoàn nước trên hành tinh này.

Các dữ liệu nhiệt động lực học pha khí chuẩn của $H_2O(l)$ và $H_2O\ (g)$ được biểu diễn bên dưới. $\Delta_f H°$ và $S°$ không phụ thuộc vào nhiệt độ.

	$H_2O(l)$	$H_2O\ (g)$
$\Delta_f H°/(kJ\ mol^{-1})$	-285,8	-241,8
$S°/(J\ mol^{-1}\ K^{-1})$	69,95	188,8

5.1. Sử dụng các giá trị từ bảng và coi rằng enthalpy và entropy không phụ thuộc vào nhiệt độ, hãy xác định: a) điểm sôi (K) của nước tại áp suất 1 bar; b) áp suất hơi nước (Torr) tại 298 K.

Nước là một trong những thành phần các đám mây, mà dưới các điều kiện đặc thù thì có thể tạo ra mưa hoặc tuyết. Một khối khí di chuyển qua đại dương ở độ cao 2000 m gặp phải một dãy núi ven biển. Khi nâng độ cao tới 3500 m để đi qua dãy núi, nó tham gia quá trình giãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch. Áp suất tại 2000 m và 3500 m lần lượt là 0,802 atm và 0,602 atm.

5.2. Nếu như nhiệt độ ban đầu của khối khí là 288 K, nó đang ở nhiệt độ (K) nào khi đi qua dãy núi? Coi không khí là một khí lý tưởng với $C_{p,m} = 28.86\ J\ K^{-1}mol^{-1}$.

Một khối khí có thể tạo thành mây khi nhiệt độ của nó chạm tới điểm tạo sương (dew point). Các đám mây tạo thành sau đó có thể tiếp tục tạo ra mưa hoặc tuyết. Điểm tạo sương T_d được định nghĩa bởi các công thức sau:

$$\gamma(T, RH) = \ln\left(\frac{RH}{100\%}\right) + \frac{bT_0}{c + T_0}$$

$$T_d = \frac{c * \gamma(T, RH)}{b - \gamma(T, RH)}$$

trong đó b = 17,625 và c = 243,04 °C, T_0 là nhiệt độ ban đầu của khối khí theo °C. Độ ẩm tương ứng tại khoảng nhiệt độ cao này là 50%. Để các đám mây hình thành, nhiệt độ khối khí (T) phải bằng hoặc thấp hơn điểm tạo sương.

5.3 Tính điểm tạo sương (°C) cho khối khí tại độ cao 2000 m. Mây có tạo thành tại độ cao này không? Nếu như vậy, khoanh "Y" nếu có, còn "N" nếu không tạo thành mây.

5.4 a) Khi khối khí vượt ~~(ngàn chông gai)~~ qua dãy núi, ta có thể mong đợi sự hình thành các đám mây không? Nếu có, khoanh "Y", nếu không, khoanh "N". T_0 tại đây giống với **5.3**.
b) Nếu như bạn đã chọn "Y" ở trên, hãy quyết định xem các kết tụ tạo thành trong các đám mây này sẽ là mưa (khoanh "R) hay tuyết (khoanh "S").

Một hiện tượng khí tượng học thú vị có tên "mưa tạo băng" xảy ra dưới các điều kiện nhiệt độ đặc thù khi một hợp không khí ấm nằm trên một bề mặt lạnh. Ở trong các đám mây, sự kết tụ đầu tiên tạo thành dưới dạng tuyết do nhiệt độ dưới 0ºC. Khi các bông tuyết rơi qua lớp không khí ấm, chúng tan chảy và tạo thành các hạt mưa, sau đó lại gặp một lớp không khí lạnh khác gần mặt đất với nhiệt độ dưới điểm đông đặc. Tuy nhiên, các hạt mưa này ở lại trạng thái lỏng do không có yếu tố tạo mầm băng. Khi đó, các hạt mưa "siêu lạnh" (supercooled) va chạm với mặt đất hoặc bất kì bề mặt nào khác thì chúng liền đông đặc tức thì, tạo thành một lớp chất rắn được gọi là "băng phủ" gây nguy hiểm.

Giả sử tuyết bắt đầu rơi trong tuyết tại nhiệt độ –10ºC (1). Sau đó, tuyết tiếp xúc với một lớp không khí ấm tại nhiệt độ +3ºC và hoá lỏng (2). Chất lỏng lại tiếp xúc với một khối khí lạnh với –5ºC nhưng vẫn ở thể lỏng (3), rồi va chạm với bề mặt và ngay lập tức đóng băng mà nhiệt độ không đổi (4).

5.5. Viết sơ đồ mô tả các chuyển hoá bên trên (1-4) xảy ra trong hiện tương mưa tạo băng. Chỉ ra nhiệt độ và pha tương ứng của nước.
5.6. Tính biến thiên entropy (J) của cả quá trình $1 \rightarrow 4$ cho 1 mol nước. Coi rằng các giá trị nhiệt dung không phụ thuộc vào nhiệt độ. Coi rằng tất cả các quá trình đẳng áp và p = 1 atm. Các dữ kiện cần thiết khác có thể được tìm thấy trong phần *Thông tin bổ sung*.

Sự bốc hơi Biển Aral là một trong những thảm hoạ sinh thái lớn nhất xảy ra ở Trung Á. Nó không chỉ ảnh hưởng tới các khu vực xung quanh mà còn tới cả những nơi xa xôi khác trên hành tinh. Mực nước của một phần của Biển Aral, được gọi là Đại Aral, được phân tích bằng vệ tinh trong giai đoạn 1993-2008. Các dữ kiện được trình bày trong bảng dưới:

Năm	**Mực nước (m)**
1993	36,98
1994	36,36
1995	35,75
1996	35,14
1997	34,55
1998	33,97

1999	33,40
2000	32,84
2001	32,29
2002	31,74
2003	31,21
2004	30,68
2005	30,17
2006	29,66
2007	29,16
2008	28,67

Coi rằng nhiệt độ không đổi, sự thay đổi mức nước xảy ra giống với các phản ứng hoá học và tuân theo động học phản ứng bậc nhất.

5.7. Vẽ đồ thị từ dữ liệu trong bảng dưới dạng một đường tuyến tính tuân theo động học bậc nhất trong khung được cho trong Phiếu Trả lời. Tính hằng số tốc độ của quá trình thay đổi mực nước ở Đại Aral, lưu ý tới các đơn vị được sử dụng.

5.8. Biển Aral và khu vực Đại Aral bắt đầu bị bốc hơi từ những năm 1960. Tính mực nước (m) ở Đại Aral vào năm 1960 nếu như biết rằng động học bậc nhất có thể được áp dụng cho toàn bộ quá trình bốc hơi.

5.9. Nếu như mực nước tiếp tục thay đổi theo cách này, thì khi nào (vào năm nào) khu vực Đại Aral sẽ bị khô hoàn toàn? Coi rằng mực nước còn lại 2 m là bị khô hoàn toàn.

Thông tin bổ sung:

Với một quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch: $pV^{\gamma} = \text{const}$, $\gamma = c_p/c_v$

Với một khí lý tưởng, $c_p = c_v + nR$

Với một sự chuyển pha: $\Delta S = \frac{\Delta H_{chuyển\ pha}}{T}$

Biến thiên entropy tại nhiệt độ không đổi: $\Delta S = nC_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

$C_{p,m}(H_2O_s) = 37.94\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}, C_{p,m}(H_2O_l) = 75.32\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$\Delta H_{\text{đông đặc}}(H_2O)\ at\ 273.15\ K = 6020 \frac{J}{mol}$

Problem 6. Peptide hoạt động

Phần A

Ngày nay, có một sự hứng thú nhất định với các peptide opioid (từ sau gọi là các OP) là một nhóm phân tử quyết định sinh học với nhiều hiệu ứng trên cơ thể con người (tuy nhiên hiệu ứng chủ yếu ở đây là giảm đau). Các thông tin về các OP **A**, **B**, **C**, **D** và **E** được đưa ra trong bảng bên dưới. Cả năm OP đều được hình thành từ các đơn vị amino acid trung hoà có trong tự nhiên (một "đơn vị" ở đây là phần cấu trúc amino acid còn lại sau khi tạo thành (các) liên kết amide).

Peptide	Số liên kết peptide	Tổng số đơn vị amino acid	Số loại đơn vị amino acid	Khối lượng mol (g/mol)	Tổng số nguyên tử
A	4	5	4	555,62	77
B	4	5	4	573,67	75
C	4	5	4	594,66	79
D	4	4	4	610,71	83
E	4	4	3	571,67	79

A và **B** (cũng như **D** và **E**) có trình tự amino acid giống nhau do đó ảnh hưởng tới cùng một loại đầu nhận. **D** và **E** được hình thành lần lượt từ các pentapeptide **D1** và **E1**, thông qua các phản ứng tương tự được xúc tác bởi cùng một enzyme. Phương trình sinh tổng hợp **D** là:

$$\mathbf{D1} + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow \mathbf{D} + O{=}C(H)\text{-}COOH$$

6.1. a) Xác định ít nhất một amino acid chắc chắn phải có mặt trong **D1** và **E1**.

b) có thể xác định vị trí của amino acid này không? Nếu có, khoanh "Y", nếu không, khoanh "N".

c) nếu như bạn đã khoanh "Y" ở trên, hãy chỉ ra vị trí của amino acid này (đếm từ đầu *N*).

6.2. Vẽ khung polypeptide của **D**. Kí hiệu các nhóm thế ở mạch bên (side chain) là R.

6.3. Sử dụng số liệu từ bảng trên, hãy xác định mà không xác định cấu trúc của **A-E**:

a) OP chứa một amino acid chứa lưu huỳnh trong cấu trúc;

b) liệu có hơn một đơn vị amino acid chứa lưu huỳnh trong peptide này không? Nếu có, khoanh "Y", nếu không, khoanh "N";

c) OP mà ít nhất có thể xác định chắc chắn một amino acid (AA) trong thành phần của nó.

6.4. Sử dụng số liệu trên và lập luận toán học, hãy xác định thành phần amino acid của bất kỳ OP nào mà không phải thử lại nhiều lần. Xác nhận câu trả lời bằng tính toán.

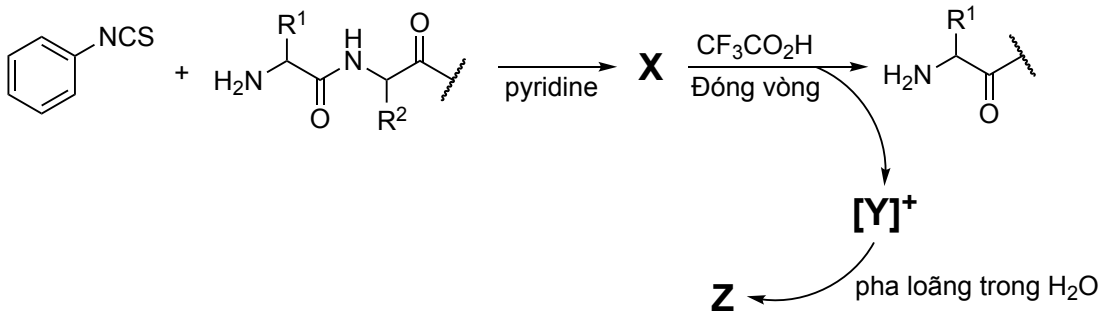
Thông tin tham khảo cho các amino acid trung hoà trong tự nhiên:

Amino acid	Công thức phân tử	Khối lượng mol (g/mol)	Amino acid	Công thức phân tử	Khối lượng mol (g/mol)
Ala	$C_3H_7NO_2$	89,098	Pro	$C_5H_9NO_2$	115,132
Asn	$C_4H_8N_2O_3$	132,119	Ser	$C_3H_7NO_3$	105,093
Val	$C_5H_{11}NO_2$	117,147	Thr	$C_4H_9NO_3$	119,120
Gly	$C_2H_5NO_2$	75,067	Tyr	$C_9H_{11}NO_3$	181,191
Gln	$C_5H_{11}N_2O_3$	146,146	Trp	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	204,228
Ile	$C_6H_{13}NO_2$	131,174	Phe	$C_9H_{11}NO_2$	165,191
Leu	$C_6H_{13}NO_2$	131,174	Cys	$C_3H_7NO_2S$	121,154
Met	$C_5H_{11}NO_2S$	149,207			

Phần B

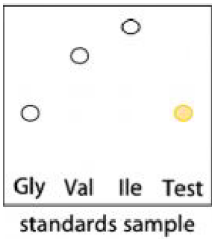
Một OP với công thức chung là H_2N–**Q**–Met–COOH được tìm thấy trong các động vật có vú. Mảnh **Q** là một tetrapeptide chứa 3 amino acid có trong tự nhiên khác nhau. Các bước sau được tiến hành để xác định trình tự của **Q**:

Bước 1. Ph-NCS được sử dụng để xác định amino acid đầu *N*:



Sự giải phóng **Z** được xác định bằng khối phổ và cho thấy $[M+H^+] = 299,37$.

Bước 2. Mảnh peptide còn lại được cho phản ứng với 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene (phản ứng với nhóm amino tại đầu *N*) để cho một hợp chất màu vàng, sau đó bị thuỷ phân bằng HCl 6 M. Tiếp theo, dung dịch tạo thành được phân tích bằng sắc ký bản mỏng và cho kết quả hiển thị như hình dưới:



Dịch:

+) Standards sample = các mẫu chuẩn;

+) Test = mẫu thử

6.5. Tìm công thức cấu trúc của **X**, **Y**, và **Z**. Lưu ý tới việc sự đóng vòng tiếp tục xảy ra trong bước chuyển hoá **Y** thành **Z**.

6.6. Xác định amino acid đã phản ứng với 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene.

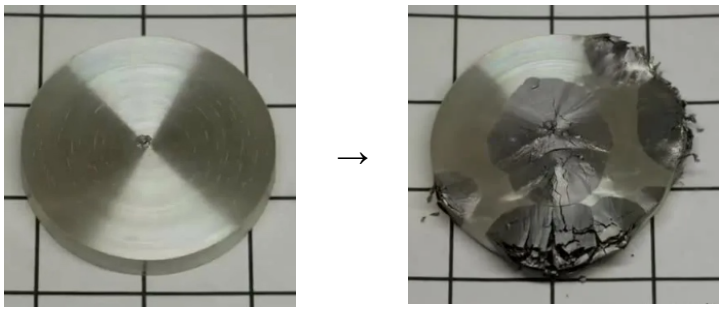
Khi phân tích đầy đủ, khối phổ bị độc chiếm bởi ion phân tử proton hoá [M+H^+] cho H_2N-**Q**-Met-COOH có m/z 574,20, trong khi mảnh có cường độ mạnh nhất (m/z 120,19) ứng với một ion immonium.

6.7. Vẽ cấu trúc của cation với khối lượng 120,19, nếu như nó được hình thành từ sự giải phóng một khí từ dạng immonium của amino acid.

6.8. Xác định trình độ amino acid của tetrapeptide, nếu như có một liên kết peptide tạo thành giữa hai đơn vị amino acid giống nhau. Chỉ ra các nhóm -NH_2 và -COOH đầu mạch.

Bài 7. Các huyền thoại về X

Theo một huyền thoại, một lý do cho việc đội quân của Napoleon đã phải vật lộn trong Trận chiến Borodino liên quan tới các cúc nằm trên áo của các chiến sĩ người Pháp, được làm từ kim loại **X** trắng bạc. **X** tồn tại dưới hai dạng thù hình: α-**X** giòn, và β-**X** dẻo. Tại nhiệt độ phòng, β-**X** bền, nhưng tại các nhiệt độ rất thấp, nó chuyển thành α-**X** và có thể vỡ vụn thành bột.



β-**X** → α-**X**

Một truyền thuyết khác nói rằng chuyến khám phá Nam Cực của Đội trưởng Scott thất bại do các thùng nhiên liệu được làm từ **X**. Tại nhiệt độ lạnh, quá trình β-**X** → α-**X** đã khiến các thùng này bị vỡ, dẫn tới sự rò rỉ dầu hoả. Sự thất thoát nhiên liệu đã góp phần vào kết cục đau khổ của các nhà thám hiểm.

Cả hai dạng thù hình phản ứng với acid hydrochloric đậm đặc, tạo thành các thể tích khí hydrogen khác nhau: $V(H_2)_\alpha = 188{,}7$ cm^3 và $V(H_2)_\beta = 377{,}4$ cm^3 (0°C, 1 atm) cho lần lượt $m = 1{,}00$ g α-**X** và β-**X**.

7.1. Xác định kim loại **X**. Biểu diễn các tính toán. Viết các phương trình cho phản ứng **1)** và **2)** cho sự hoà tan lần lượt các dạng thù hình α-**X** và β-**X** trong acid hydrochloric đậm đặc.

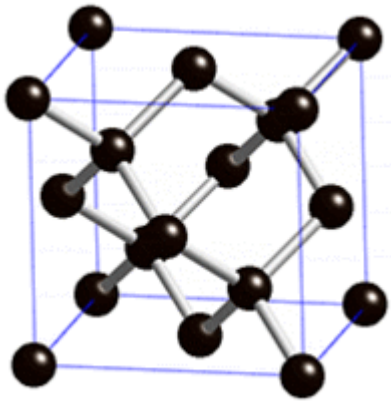
*Lưu ý: Nếu như không xác định được **X**, hãy sử dụng khối lượng nguyên tử 120 trong các phép tính sau.*

Bên dưới là dữ kiện nhiệt động lực học cho α-**X** và β-**X**:

	$\Delta_f H°$ (kJ/mol)	$S°$ (J/(mol·K))
α-**X**(s)	−2,016	44,14
β-**X**(s)	0,000	51,18

7.2 Xác định nhiệt độ T (°C) mà tại đó chuyển hoá β-**X** → α-**X** có thể tự xảy ra.

Dạng thù hình β-**X** có cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối với khối lượng riêng $\rho_\beta = 7{,}3$ g/cm^3, trong khi α-**X** có cấu trúc tinh thể lập phương dạng kim cương với $\rho_\alpha = 5{,}8$ g/cm^3. Ô mạng của α-**X** được biểu diễn bên dưới; nửa số nguyên tử **X** tạo thành một mạng lập phương tâm mặt, trong khi các nguyên tử khác chiếm các hốc tứ diện.



7.3. Tính độ tăng thể tích $\Delta V/V$ (%) của cúc áo quân đội Napoleon khi tiếp xúc với nhiệt độ thấp.

7.4. Tính hằng số mạng a (pm) cho α-**X** và bán kính nguyên tử r (pm) của **X**.

Dạng thù hình β-**X** chủ yếu được sử dụng làm một lớp phủ không độc, chống ăn mòn. Để bảo vệ thép khỏi ăn mòn, một lớp phủ β-**X** với độ dày tối thiểu d = 21 μm được sử dụng. Lớp phủ này được tạo thành bằng cách điện phân dung dịch muối $\mathbf{X}^{2+}$ trong môi trường acid bằng điện cực thép.

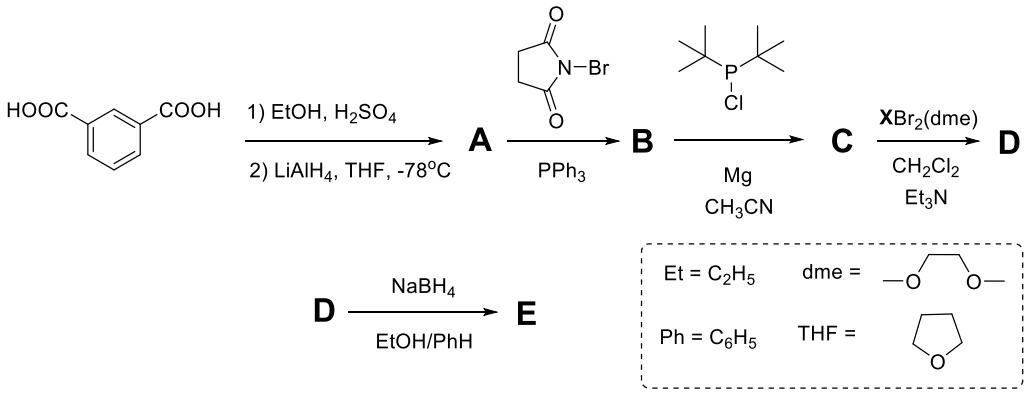
7.5. Tính thời gian điện phân t (s) cần để đạt được độ dày lớp phủ yêu cầu nếu như mật độ dòng cathode j = 2,0 A/cm^2 và hiệu suất dòng là η = 90%.

Việc thêm các ion Bi^{3+} hay Sb^{2+} giúp cho quá trình mạ điện bằng $\mathbf{X}^{2+}$ tránh quá trình β-**X** → α-**X** xảy ra trong lớp phủ. Đồng thời, sự tiếp xúc của β-**X** với α-**X** hoặc các hợp chất nhị tố **Y** và **Z** tại nhiệt độ cao cũng xúc tiến cho chuyển hoá này. **Y** và **Z** có cấu trúc tinh thể giống α-**X**, với các anion tạo thành mạng lập phương tâm mặt và các cation chiếm giữ một nửa số hốc tứ diện. Các hằng số mạng (a) cũng tương đối giống với của α-**X**.

7.6. Xác định **Y** và **Z** nếu như phần khối lượng của các nguyên tố nặng nhất trong chúng lần lượt là 51,48% và 53,17%.

Bài 8. Kim loại làm xúc tác "ngựa kéo"

Kim loại **X** có tính chống ăn mòn cao và có thể dẫn điện tốt, do đó được sử dụng nhiều trong sản xuất thép chống mòn, pin và các đồ điện tử khác. Các phức chất của **X** có các tính chất xúc tác triển vọng. Một phức chất **E** có thể được tổng hợp như bên dưới.



8.1. Xác định kim loại **X** và các hợp chất **A-G** nếu biết:

i. Trong chuyển hoá **B→C** một tín hiệu mới tại 1,06 ppm xuất hiện trong phổ ^{1}H NMR.

ii. Trong **D**, $\omega(\mathbf{X})_{\mathbf{D}} = 11{,}04\%$ và $\omega(\mathrm{Br})_{\mathbf{D}} = 15{,}05\%$.

iii. Phổ ^{1}H NMR của **E** chứa một tín hiệu với độ chuyển dịch hoá học –10,29 ppm và hai tín hiệu trong vùng thơm.

iv. Không có bromine trong **E**.

v. **G** là một oxide của kim loại **F** ($\omega(\mathrm{O})_{\mathbf{G}} = 14{,}08\%$, **F** được tìm thấy trong cùng nhóm với **X** ở Bảng tuần hoàn). **G** được rộng rãi sử dụng làm xúc tác ng hydrogen hoá trong tổng hợp hữu cơ.

*Nếu như không tìm được **X**, lấy **X** làm kí hiệu cho kim loại này khi vẽ **D** và **E**.*

8.2. Xác định số phối trí (C.N.) của **X** trong **E**. Chọn (chỉ một) giản đồ và điền các mức năng lượng phù hợp cho kim loại **X** trong **E** sử dụng thuyết trường tinh thể.

Phức chất **E** phản ứng với CO_2 để cho **H**.

8.3. a) Vẽ cấu trúc của **H** nếu biết C.N. của **X** trong **E** và **H** là giống nhau; tín hiệu tại –10,29 ppm trong phổ ^{1}H NMR của **E** di chuyển tới 8,62 ppm ở **H**. b) Viết phương trình phản ứng.

Trong một nhà máy thu hồi CO_2, phức chất **E** có thể được sử dụng trong chu trình xúc tác mà CO_2 dưới dạng bicarbonate có thể được chuyển hoá thành hợp chất **Z**:

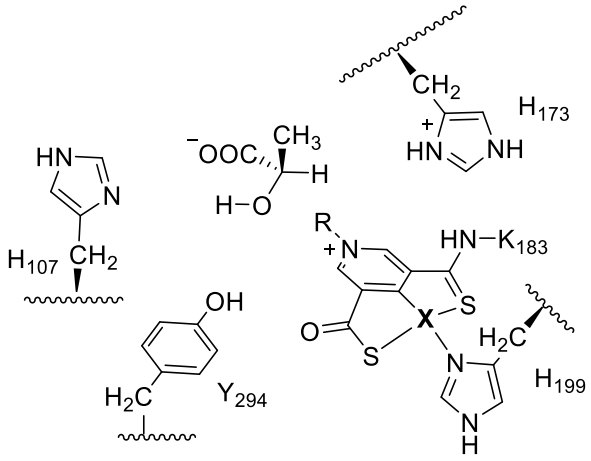
$$NaHCO_3 + H_2 \xrightarrow[MeOH]{0{,}0125\ \text{mol \%}\ \mathbf{E}} \mathbf{Z} + H_2O$$

8.4. a) Tìm **Z** và b) viết phương trình phản ứng.

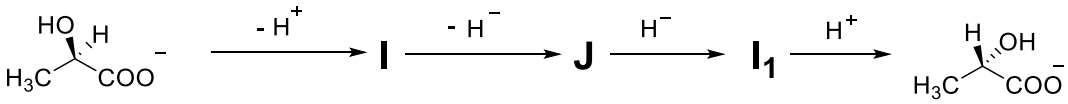
Dung lượng tải của nhà máy Syrdarya (nhà máy năng lượng nhiệt lớn nhất tại Uzbekistan) là 3215 MWh cho một ngày. Coi rằng sự đốt cháy than là quá trình hoá học chịu trách nhiệm chính cho sản xuất năng lượng trong một nhà máy nhiệt điện.

8.5. Tính lượng N (tấn/năm) kim loại **X** cần để chuyển hoá tất cả CO_2 thu hồi từ quá trình hoạt động của nhà máy thành **Z** (bỏ qua sự tái chế **E**). $\Delta_f H^o(CO_2) = -393{,}5$ kJ/mol.

Các hệ xúc tác chứa **X** làm việc hiệu quả trong thiên nhiên. *LarA* là một enzyme chịu trách nhiệm cho sự racemic hoá acid lactic, và **X** được tìm thấy trong tâm hoạt động có môi trường giống với **E**:



Gần đây, người ta đề xuất rằng sự racemic hoá có thể xảy ra thông qua một bước chuyển hydride ghép cặp proton (proton-coupled hydride transfer) từ ion lactate tới tâm hoạt động của *LarA* thông qua cơ chế hình thức:

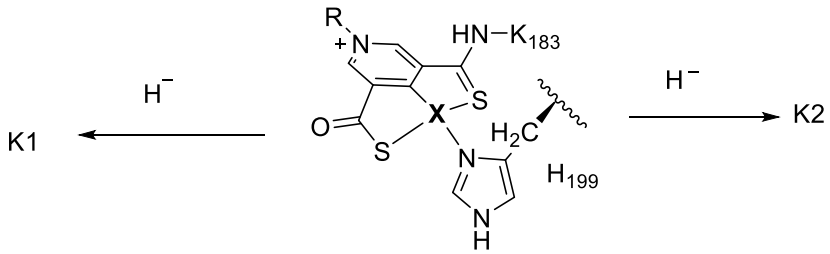


8.6. Viết số đơn vị amino acid có thể đề proton lactate.

8.7. Viết số đơn vị amino acid có thể proton hoá $\mathbf{I_1}$.

8.8. Xác định các tiểu phân **I, J,** $\mathbf{I_1}$, nếu như biết **J** có mặt phẳng đối xứng và hai liên kết C=O liền kề.

Hai con đường khả dĩ đã được đề xuất cho sự chuyển hydride tới mảnh này với kim loại **X**: thông qua sự phá hệ thơm (cấu trúc $\mathbf{K_1}$) hoặc thông qua sự thay đổi hình học tâm kim loại thành tháp đáy tứ giác (cấu trúc $\mathbf{K_2}$):



8.9. Vẽ cấu trúc của $\mathbf{K_1}$ và $\mathbf{K_2}$.